

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 52 – 58

UDC 530.145; 542.971.3

**B.H. Khusain, I.A. Shlygina, A.R. Brodsky, M.Z. Zhurinov**

ISC «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolsky», Almaty, Republic of Kazakhstan  
e-mail: b.khusain@ifce.kz, i.shlygina@ioce.kz, albrod@list.ru

**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF REAGENTS AND PRODUCTS  
IN THE PROCESS OF SILOXANE AIRGEL FORMATION.  
I. HYDROLYSIS OF TETRAETHOXYSILANE**

**Summary** Quantum chemical calculations of reagents and products participating in different stages of tetraethoxysilane (TEOS) hydrolysis were performed using the Hartree-Fork method (HF) and the Density Functional Theory (DFT/B3LYP) with basis 6-31g(d',p'). The geometry and full energy of the molecules was optimized and enthalpy of the stages was calculated. In the framework of the methods endothermic nature of all stages of TEOS hydrolysis was revealed. Similar calculations were made for tetramethoxysilane. It was found that all stages of methoxyhydroxysilane hydrolysis are exothermic. The enthalpy is about 1 kcal/mole. Calculations with the DFT/B3LYP method also gave exothermic effect for the stages of hydrolysis. So, the calorific effect of alkoxy silane hydrolysis depends on alkyl substituent.

**Keywords:** Quantum chemical calculations, molecular modeling, silicate airgel.

УДК 530.145; 542.971.3

**Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы; Республика Казахстан

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ  
СИЛОКСАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ.  
I. ГИДРОЛИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА**

**Аннотация.** Методами Хартри-Фока (HF) и функционала матрицы плотности (DFT с функционалом B3LYP) с использованием базиса 6-31g(d',p') проведены квантово-химические расчеты реагентов и продуктов, участвующих в разных стадиях реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС). В расчетах получены оптимизированная геометрия и полные энергии этих молекул, проведена оценка энтальпий реакций для разных стадий. В рамках использованных приближений установлен эндотермический характер реакции на всех стадиях гидролиза ТЭОС. В целях установления влияния размеров алкильного заместителя проведены аналогичные серии расчетов для тетраметоксисилана. Установлено, что все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие смещено в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза. Таким образом, тепловой эффект в реакции гидролиза алкоксисиланов зависит от алкильного заместителя.

**Ключевые слова:** Квантово-химические расчеты, молекулярное моделирование, силикатный аэрогель.

**Введение.** Кремнеземы – самое распространенное вещество на Земле. В основе их строения лежит «кислородный тетраэдр», 4 атома кислорода, соединенных с атомом кремния. Кремний в

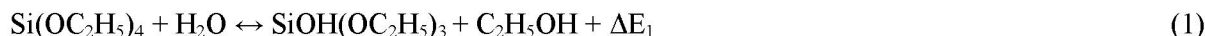
этих соединениях четырехвалентен. При этом существует огромное количество различных веществ: кварц, силикатные стекла, клеи и т.д., отличающихся «упаковкой» тетраэдров [1, 2]. В последнее время большое распространение получили искусственно изготавливаемые дисперсные аморфные силикаты с наноразмерными частицами – аэросилы, силикагели и аэрогели [3].

Они имеют различную структуру в объеме и на поверхности частиц, различный способ соединения тетраэдров и замыкания оборванных связей поверхности гидроксильными группами. Различия определяются технологией изготовления дисперсных силикатов. Это явление получило название «технологического полиморфизма». Установлено, что основу структуры силикатных аэрогелей составляют цепи или ленты, построенные из остатков ортокремниевой кислоты [4 - 6]. Строение цепей напоминает углеродные полимеры с той разницей, что в углеродных цепях атомы углерода соединены между собой, а в силоксановых – атомы кремния соединены через атомы кислорода, при этом каждый из них присоединяет еще по две гидроксильные группы («кислородный тетраэдр» присутствует и здесь). Цепи могут быть сшиты в результате конденсации с выделением воды, в этих случаях образуются ленточные структуры (ленты). Их экспериментальное обнаружение связано с тем, что в лентах, в отличие от цепей, нет диольных гидроксильных групп [7].

В то же время силикатные аэрогели значительно отличаются по своим свойствам, в первую очередь по объему пор и площади поверхности. В формировании структуры аэрогеля, по-видимому, может оказаться существенным каждый этап его генезиса – образование ортокремниевой кислоты в последовательных стадиях реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), структура коллоидного раствора (золя) с полимерными силикатами (с цепочками поликремневых кислот различной длины); срастание частиц золя и образование каркаса геля нанодисперсного кремнезема. На первом этапе построения модели структуры геля важно иметь представление о структуре и энергетических характеристиках участников реакций гидролиза. Гидролиз молекулы ТЭОС протекает в 4 стадии в соответствии с замещением 4-х этокси групп на гидроксильные. Расчеты реагентов и продуктов в этих реакциях позволяют определить характер изменения энтальпии на разных стадиях, оценить смещение равновесия в этих обратимых процессах, учесть влияние молекул растворителя. Такие расчеты необходимо должны предшествовать построению моделей ультрамикронного и микронного масштаба. Цель данной работы – проведение квантово-химических расчетов для молекул реагентов и продуктов на разных стадиях реакции гидролиза.

**Методы исследования.** Квантово-химические расчеты проводились с помощью лицензионного программного пакета Gaussian-09 [8] методом Хартри – Фока (HF) и методом функционала матрицы плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [9-10] с базисным набором 6-31G(D',P'). Для всех молекул была проведена полная оптимизация геометрии. Близкие по уровню расчеты приведены в [11-12].

**Результаты исследования.** Последовательные стадии гидролиза тетраэтоксисилана описываются уравнениями реакций:



Разность полных энергий  $\Delta E$  исходных веществ и продуктов характеризует равновесие в обратимой химической реакции. Смещению равновесия в сторону образования продуктов соответствует знак «-» в значении  $\Delta E$ . Для реакции (1)  $\Delta E$  определяется выражением (5):

$$\Delta E = E_{\text{ТОТ}}\text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + E_{\text{ТОТ}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - E_{\text{ТОТ}}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4) - E_{\text{ТОТ}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Для реакций 2 - 4 выражения для  $\Delta E$  аналогичны. Значения полных энергий реагентов и продуктов реакции, полученные неэмпирическим методом Хартри-Фока представлены в таблице 1. Ниже приведены величины  $\Delta E_n$ , рассчитанные из соответствующих значений полных энергий:

$$\Delta E_1 = 0,001456 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0396 \text{ eV} \rightarrow 0,91 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_2 = 0,0007093 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0193 \text{ eV} \rightarrow 0,44 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

$$\Delta E_3 = 0,0012947 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0352 \text{ eV} \rightarrow 0,81 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_4 = 0,0013396 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0364 \text{ eV} \rightarrow 0,84 \text{ kcal/mol}$$

В таблице 1 приводятся также заряды на атомах кремния и кислорода, суммарные заряды на атомах этильной группы  $Q_n$  в долях заряда электрона (e), значения энергий верхней занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) орбиталей (в атомных единицах и электрон-вольтах), и значения дипольных моментов Dip (в единицах  $e \cdot \text{Å}$ ). Некоторые геометрические параметры гидроксизамещенных тетраэтоксисилана приведены на рисунке 1.

Таблица 1 – Квантово-химический расчет HF/6-31G(D',P') продуктов гидролиза тетраэтоксисиланов.

Свойство	Молекулы				
	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	SiOH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Si(OH) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Si(OH) <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Si(OH) <sub>4</sub>
E <sub>ТОТ</sub> , а.у.	-903,160883	-825,098350	-747,036563	-668,974191	-590,911774
Q(Si), e	1,537	1,500	1,454	1,419	1,390
Q(O1), e	-0,688	-0,658	-0,655	-0,650	-0,649
Q(O2), e	-0,688	-0,684	-0,653	-0,647	-0,649
Q(O3), e	-0,688	-0,687	-0,683	-0,654	-0,649
Q(O4), e	-0,688	-0,690	-0,686	-0,686	-0,649
Q(H1), e	-	0,295	0,296	0,299	0,302
Q(H2), e	-	-	0,297	0,300	0,302
Q(H3), e	-	-	-	0,299	0,302
Q(H4), e	-	-	-	-	0,302
Q <sub>1</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ),e	0,304	-	-	-	-
Q <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ),e	0,304	0,321	-	-	-
Q <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ),e	0,304	0,308	0,314	-	-
Q <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ),e	0,304	0,309	0,316	0,319	-
E(НОМО), а.у. eV	-0,43341 -11,79	-0,43582 -11,86	-0,44134 -12,01	-0,44670 -12,15	-0,49571 -13,49
E(ЛУМО), а.у. eV	0,21206 5,77	0,20203 5,50	0,19267 5,24	0,18475 5,03	0,17681 4,81
Dip, e·Å	0,0000	0,4431	0,4218	0,5263	0,0029

Примечание: E<sub>ТОТ</sub> (H<sub>2</sub>O) = -76,0244596 а.у.; E<sub>ТОТ</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = -154,0855371 а.у.

Как следует из таблицы 1, заряд на атоме кремния положителен, и при замене этокси-радикала на гидроксильную группу изменяется в пределах от +1,537 (тетраэтокси-) до +1,390 (тетрагидроксисилан). Заряды на атомах кислорода в эфирных группах этоксигидроксисиланов имеют значения от -0,69 до -0,68 (e), в гидроксигруппах - -0,66-0,65 (e). Суммарный заряд этильной группы в этоксигидроксисиланах меняется незначительно от +0,30 до +0,32, заряд на атомах водорода в гидроксильной группе - от +0,29 до +0,30 (e).

В гидроксизамещенных тетраэтоксисиланах энергия ВЗМО, которую по теореме Купмэнса можно сопоставить потенциалу ионизации (ПИ), взятому с обратным знаком, изменяется в зависимости от степени гидролиза от -11,8 до -13,5 эВ (т.е. по данным расчета ПИ тетрагидроксисилана на 1,7 эВ больше, чем ПИ тетраэтоксисилана). Сродство к электрону (энергия НСМО с обратным знаком) в гидроксизамещенных тетраэтоксисиланах в том же ряду увеличивается (от -5,8 до -4,8 эВ). Дипольный момент для тетраэтокси- и тетрагидроксисилана практически равен нулю, для гидроксизамещенных содержащих 1, 2, и 3 группы OH изменяется

как 0,44; 0,42 и 0,53  $e^{\circ}\text{Å}$ . Следовательно, молекула тетраэтоксисилана несколько более полярна, имеет немного меньший ПИ и чуть большее сродство к электрону, чем молекула тетрагидроксисилана.

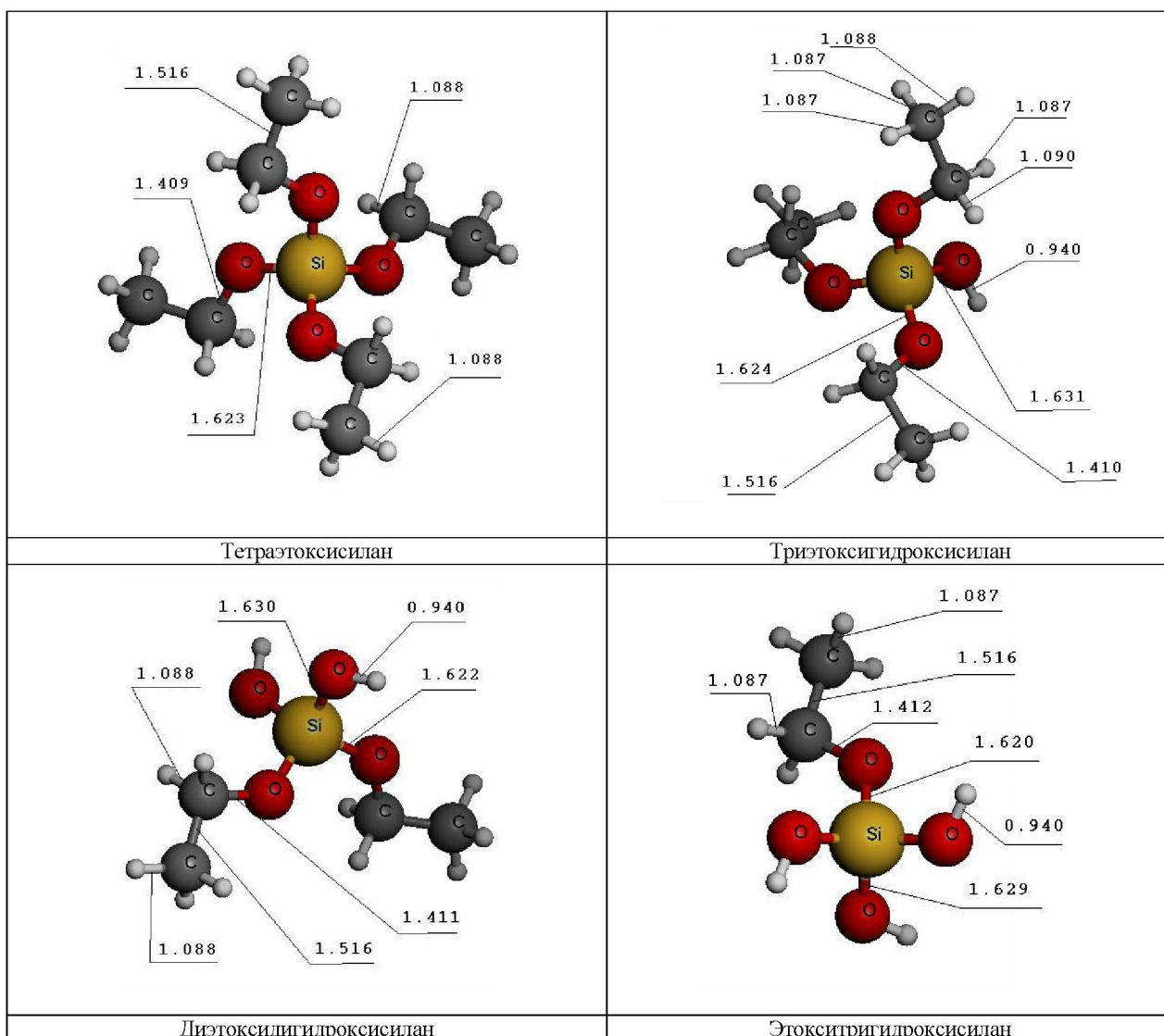


Рисунок 1 - Некоторые геометрические параметры в оптимизированных структурах гидроксизамещенных тетраэтоксисилана, расчет HF/6-31G(d',p')

Из выражений (6) следует, что каждая стадия реакции гидролиза эндотермична. При этом значения  $\Delta E$  изменяются не систематически при увеличении степени гидролиза.

Таблица 2 - Расчет исходных веществ и продуктов реакции гидролиза тетраэтоксисилана методом DFT с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP, с базисом 6-31G(D',P').

Свойство	Молекулы				
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Si}(\text{OH})_3\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{Si}(\text{OH})_4$
$E_{\text{ТОТ}}$ , а.у.	-907,4787077	-828,8568717	-750,2347411	-671,6127787	-592,9906333
$Q(\text{Si})$ , e	1,059660	1,027715	1,001318	0,980390	0,963358
Dip, $e^{\circ}\text{Å}$	0,0000	0,4897	0,6945	0,4582	0,0023

Примечание:  $E_{\text{ТОТ}}(\text{H}_2\text{O}) = -76,4204729$  а.у.;  $E_{\text{ТОТ}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -155,0419928$  а.у.

В целях контроля влияния метода расчета на энергии молекул реагентов и продуктов в различных стадиях гидролиза ТЭОС проведены расчеты молекул методом DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (табл. 2).

Расчет значений  $\Delta E_n$  ( $n = 1 - 4$ ) проведен в соответствии с (5). Использованные значения  $E_{TOT}$  приведены в таблице 11.

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= 0,0003161 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0086 \text{ eV} \rightarrow 0,20 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_2 &= 0,0006107 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0166 \text{ eV} \rightarrow 0,38 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_3 &= 0,0004425 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0120 \text{ eV} \rightarrow 0,28 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_4 &= 0,0006255 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0170 \text{ eV} \rightarrow 0,39 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \quad (7)$$

Для учета роли алкильного заместителя были проведены расчеты молекул тетраметоксисилана.

Разность полных энергий  $\Delta E$  исходных веществ и продуктов определяется выражением (8), аналогичным (5): Она характеризует равновесие в химической реакции. Смещению равновесия в сторону образования продуктов соответствует знак «-» в значении  $\Delta E$ .

$$\Delta E = E_{TOT}(\text{SiOH}(\text{OCH}_3)_3) + E_{TOT}(\text{CH}_3\text{OH}) - E_{TOT}(\text{Si}(\text{OCH}_3)_4) - E_{TOT}(\text{H}_2\text{O}) \quad (8)$$

Ниже представлены значения энтальпий реакций для разных стадий гидролиза метоксисиланов, аналогичные (6) для этоксисиланов.

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= -0.0017541 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0477 \text{ eV} \rightarrow -1.10 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_2 &= -0.0016981 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0462 \text{ eV} \rightarrow -1.06 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_3 &= -0.0015392 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0419 \text{ eV} \rightarrow -0.96 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_4 &= -0.0014970 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0407 \text{ eV} \rightarrow -0.94 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \quad (9)$$

Из выражений (9) следует, что все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза.

При этом этокси- и метоксисиланы обладают близкими параметрами электронной структуры. Степень окисления атома кремния в метокси- и этоксисиланах практически одинакова. Заряды на атомах кислорода в эфирных группах метоксисиланов составляют -0.67 долей заряда электрона (e), в гидроксигруппах -0.65 (e), т.е. имеют несколько меньший отрицательный заряд, чем соответствующие атомы в тетраэтилсиланах. Суммарный заряд метильной группы в метоксисиланах от +0.29 до +0.30, заряд на атомах водорода в гидроксильных группах гидроксизамещенных тетраметилсиланов имеет величину порядка +0.30 e. Потенциалы ионизации, сродство к электрону, дипольные моменты гидроксипроизводных метокси- и этоксисиланов отличаются незначительно, этоксисиланы более полярны.

**Обсуждение результатов.** При расчете методом B3LYP/6-31G(d',p') изменения зарядов на атоме кремния и величины дипольных моментов качественно согласуются с соответствующими значениями в расчетах по методу HF. Значения  $\Delta E$  так же положительны, при увеличении степени гидролиза, и так же изменяются не систематически, величины  $\Delta E_n$  составляют менее 0,4 ккал/моль, т.е. вдвое меньше соответствующих величин в (6). Немонотонный характер изменения  $\Delta E$  может быть связан с изменением диэдральных углов C-C-O-Si, C-O-Si-O при внутреннем вращении вокруг связей C-O и O-Si в молекулах с разной степенью замещения органического радикала гидроксильной группой.

В отличие от результатов, полученных для этоксисиланов, все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза.

Полученные результаты, в соответствии с которыми рассчитанные тепловые эффекты реакций гидролиза этоксисиланов имеют эндотермический характер, являются неожиданными и требуют дополнительных исследований. Наблюдаемое в эксперименте смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции может быть связано с влиянием растворителя, а также с тем, что в процессе конденсации продукты удаляются из реакционной среды. Для расчетов использовались

методы высокого уровня, при этом была получена оптимальная геометрия молекул, которая позволит в дальнейшем повысить точность расчетов.

**Выводы.** Проведены расчеты молекул реагентов и продуктов различных стадий реакции гидролиза ТЭОС с полной оптимизацией геометрии для всех структур неэмпирическим методом Хартри-Фока (HF) и методом функционала плотности DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, при использовании набора базисных функций 6-31g(D',P'). Установлено, что тепловые эффекты реакций имеют эндотермический характер. Тепловой эффект имеет значения в интервале 0.5 - 1.0 ккал/моль и не имеет строгой зависимости от числа замещенных алкоксигрупп.

При этом все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза. Следовательно, в рамках проведенных расчетов, тепловой эффект в реакции гидролиза алкоксисиланов зависит от алкильного заместителя.

**Источник финансирования исследований.** Работа выполнена при поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках гранта 1931/ГФ4 по договору № 315 от 12.05.2016

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Айлер Р. Химия кремнезема: Пер.с англ. - М.: Мир, 1982. Ч.1. - 416 с., Ч.2. - 712 с.
- [2] Либав Ф. – Структурная химия силикатов М.: Мир, 1988. 356 с.
- [3] Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. - 208 с
- [4] Шека Е.Ф., Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д.. "Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование. Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1996. том 27. вып.2. с.493-560
- [5] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. Computational modeling of amorphous silica. 1. Modeling the starting structures. A general conception. // Journal of Structural Chemistry. 1994, vol. 35, № 2, С. 215–223
- [6] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. Aerogel. // Journal of Structural Chemistry. 1994.vol. 35, № 3, pp 305–308.
- [7] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. – Журнал структурной химии, 1994, т.35, №2, с.74-77
- [8] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [9] Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* – 1989. – 90. – P.1007-1023.
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // *J. Chem. Phys.* – 1997. – 107. – P.8554-8560.
- [11] Fernandez L. et al., Tetraethylorthosilicate as molecular precursor to the formation of amorphous silica networks. A DFT-SCRF study of the base catalyzed hydrolysis. // *Journal of Molecular Modeling*, 2012, vol. 18, № 7. - pp 3301–3310
- [12] I. Cheng X., Zhao Y., Theoretical study on the oligomerization mechanisms of bihydroxysilicone. // 2016 *Journal of Molecular Modeling*, vol. 22, № 9. – 211 – 220

#### REFERENCES

- [1] Ailer R. Chemistry of Silica. - М.: Mir, 1982. V.1. - 416 p., V.2. - 712 p. (In Russ.)
- [2] Libau F. Structural Chemistry of Silica. 1988. М.: Mir, 356 p. (In Russ.)
- [3] Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Sol-Gel Technologies. Bases of Sol-Gel technology. 2004. М.: IKTs "Akademkniga", - 208 p. (In Russ.)
- [4] Sheka E.F., Markichev I.V., Natkanets I., Khavryuchenko V.D.. Physics of elementary particles and atomic nuclei. 1996. vol 27. N.2. P.493-560. (In Russ.)
- [5] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 2, P. 215–223. (In Russ.)
- [6] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 3, P. 305–308. (In Russ.)
- [7] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*, 1994, vol. 35, №2, P. 74-77. (In Russ.)

- [8] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. (In Eng)
- [9] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**. 90. P.1007-1023 (In Eng)
- [10] Becke D. *J. Chem. Phys.* **1997**. 107. P.8554-8560 (In Eng)
- [11] Fernandez L. et al., *Journal of Molecular Modeling*, **2012**, vol. 18, № 7. - pp 3301–3310. (In Eng)
- [12] Cheng X., Zhao Y., *Journal of Molecular Modeling*, 2016, vol. 22, № 9. – 211 – 220. (In Eng)

**Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов**

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрхимия институты» АҚ

**СИЛОКСАН АЭРОГЕЛЬДЕРІНІҢ ПАЙДА БОЛУ КЕЗІНДЕГІ РЕАГЕНТТЕРДІҢ  
ЖӘНЕ ӨНІМДЕРДІҢ КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУІ.  
I. ТЕТРАЭТОКСИЛАН ГИДРОЛИЗІ.**

**Андатпа.** Тетраэтоксилан (ТЭОС) гидролиз реакциясының әр түрлі кезеңіне қатысатын реагенттердің және өнімдердің квантты-химиялық есептеулері Хартри-Фок (HF) және 6-31g(d',p') базисі қолданысы бар тығыздық матрица функционалды (DFT B3LYP функционалымен) әдістерімен жүрізілді. Есептеулерде молекулалардың оптималды геометриясы және толық энергиялары алынды, әр түрлі кезеңдегі реакциялардың энтальпиясы бағаланды. Қолданыста болған жуықтаудың төңірегінде ТЭОС гидролизінің барлық кезеңдеріне реакцияның эндотермиялық сипаттамасы орнатылған. Алкилді орынбасушы өлшемдерінің әсерін орнату мақсатында тетраметоксилан үшін есептеулердің аналогиялық топтамалары жүргізілді. Метоксигидроксидандар гидролиз реакциясының барлық кезеңдері экзотермиялық екендігі орнатылды, ал тепе-теңдік өнімдердің түзілуі жағына жылжыған, энергиялық басымдылық 1 ккал/моль ретті шамасын құрайды. Алмасқан-корреляцияланған функционалы бар тығыздық функционал әдісімен жасалған есептеулер гидролиз реакциясының барлық кезеңдеріне тағы да үлкен экзотермиялық эффекті берді. Осылайша, алкокисиландар гидролизінің реакциясындағы жылулық эффектісі алкилді орынбасушыларға байланысты.

**Кілт сөздер:** Квантты-химиялық есептеулер, молекулалық модельдеу, силикатты аэрогель.

**Сведения об авторах:**

Хусаин Болатбек – Кандидат технических наук, заместитель генерального директора АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского» по инновационной деятельности, 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 225 51 86 (раб.), +77011117643, E-mail: b.khusain@ifce.kz;

Шлыгина Ирина Артемовна – канд.хим.наук, ВНС лаборатории физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77773035579, E-mail: iashlygina@mail.ru

Бродский Александр Рафаэлевич – канд. хим.наук, ассоциированный профессор, зав. лаб. физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77777066713, E-mail: a.brodskiy@ifce.kz; [albrod@list.ru](mailto:albrod@list.ru)

Журинов Мурат Журинович – Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 291 64 73, E-mail: m.zhurinov@ifce.kz